

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 5 4 7 0

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J	179/08	J G E	C 0 9 J	179/08 J G E
C 0 8 J	5/24	C F G	C 0 8 J	5/24 C F G
C 0 9 J	7/00	J H M	C 0 9 J	7/00 J H M
	135/00	J D A		135/00 J D A
	171/12	J F W		171/12 J F W
審査請求 未請求 請求項の数 5			O L	(全 1 0 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-174913

(22) 出願日 平成7年(1995)7月11日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 吉 川 篤 志

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式
会社平塚製造所内

(72) 発明者 伊 藤 友 裕

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式
会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性接着剤

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、タック性、ドレープ性等の取扱作業性に優れ、アルミ、鉄等の金属およびFRP等の複合材料の接着に優れ、かつ室温だけでなく170℃のような高温でも十分なピール強度、引張剪断強度を有する耐熱性接着剤およびプレプリグの提供。

【解決手段】 (A) 芳香族ビスマレイミド100重量部、(B) アルケニルフェノール36~100重量部、(C) 硬化触媒、および(D) 溶剤可溶性ポリイミド100重量部超~700重量部を含有してなるフィルム層と、(E) 該フィルム層の表面に1~100μmの樹脂タック付与層とを有する耐熱性接着剤およびプレプリグ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ビスマレイミド100重量部、(B) アルケニルフェノール36~100重量部 (C) 硬化触媒0.01~5重量部、および (D) 溶剤可溶性ポリイミド100重量部超~700重量部を含有してなるフィルム層と、(E) 該フィルム層の表面に1~100 μ mの樹脂タック付与層とを有することを特徴とする耐熱性接着剤。

【請求項2】 (A) 芳香族ビスマレイミド100重量部、(B) アルケニルフェノール36~100重量部 (C) 硬化触媒0.01~5重量部、および (D) 溶剤可溶性ポリイミド100重量部超~700重量部をキャリアに含浸させてなる補強フィルム層と、(E) 該補強フィルム層の表面に1~100 μ mの樹脂タック付与層とを有することを特徴とする耐熱性接着剤。

【請求項3】 前記樹脂タック付与層が、前記 (A) 芳香族ビスマレイミドと (B) アルケニルフェノールとを含有する請求項2に記載の耐熱性接着剤。

【請求項4】 (A) 芳香族ビスマレイミド100重量部、(B) アルケニルフェノール36~100重量部、(C) 硬化触媒0.01~5重量部、および (D) 溶剤可溶性ポリイミド100重量部超~700重量部を補強材に含浸させてなる補強フィルム層と、(E) 該補強フィルム層の表面に1~50 μ mの樹脂タック付与層とを有することを特徴とするプリプレグ。

【請求項5】 前記樹脂タック付与層が、前記 (A) 芳香族ビスマレイミドと (B) アルケニルフェノールとを含有する請求項4に記載のプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高耐熱性を有し、成形性及び接着性に優れ、熱硬化して用いることのできる耐熱性接着剤およびプリプレグに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、有機合成高分子から成る各種接着剤としては、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂の接着剤が知られているが、これらの接着剤は、成形温度等での成形性（作業性）、あるいは比較的低温での接着性に優れるものの、高温時の接着強度や耐久性、信頼性に問題がある。

【0003】 接着剤の組成で、耐熱性に優れる組成として、ビスマレイミド樹脂やポリイミド樹脂が挙げられる。ビスマレイミド樹脂は、耐熱性が高く、取扱作業性に優れた樹脂である。ところが、ビスマレイミド樹脂を含む接着剤は、優れた特性を有するものの、硬くて脆い、耐クラック性に劣り、ピール強度が非常に低い等の欠点がある。このようなビスマレイミド樹脂の改質方法には、ポリエーテルスルホン（PES）や熱可塑性ポリイミドを改質剤として添加する方法が知られている。ま

た、インターリーフと呼ばれる衝撃吸収層を層間に挿入する方法も提案されているが、補強繊維含有率が上げられず、また、取扱作業性も悪い等の欠点がある。

【0004】 一方、ポリイミドは多くの有機材料（樹脂）の中でも最も高い耐熱性を有しており、近年、その優れた耐熱性、機械的強度、電気的特性、耐薬品性等の諸特性から航空宇宙分野やエレクトロニクス等の先端技術分野での使用が増加してきている。

【0005】 しかしながら、ポリイミドは上記の様な優れた特性を有する反面、閉環状態ではほとんど熔融流動性を示さなくなるため、成形加工性（作業性）が悪いといった問題点を抱えている。また、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を溶剤に溶解して用いる方法もあるが、閉環反応でイミド化した時に副生成物が生成すること、溶剤を除去しなければならないこと、接着不良を起こしやすいこと等の問題点がある。

【0006】 こうした問題点を解決するために、最近、閉環反応でイミド化した状態でも熔融流動性を示すポリイミドが、米国特許第4,094,962号明細書、特開昭61-55177号公報等に開示されている。しかし、これらの公報に記載されたポリイミドでは成形温度を300℃以上にしなければ十分な接着力が得られず、成形性に問題を残している。

【0007】 また、特開平6-16934号公報には、ポリイミド樹脂と多官能アリル化合物とビスマレイミド化合物との組成物が作業性、破壊靱性に優れることが記載されている。さらに、特開平6-41332号公報には、ポリイミドとビスマレイミドとの組成物として、ビスマレイミドおよび反応性希釈剤とのポリイミド組成物に、さらに熱可塑性樹脂オリゴマーの球状の微粒子をプリプレグ表面からプリプレグの厚みの30%以内の深さに局在化させて複合材料とし、これを炭素繊維強化樹脂複合材料用プリプレグとしてその加工性および靱性を改善することが提案されている。しかし、この方法では微粒子の添加量を増加させても複合材料全体としての靱性が十分に向上しない等の問題点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上述のようなポリイミド樹脂とビスマレイミド樹脂との組成物をフィルム状およびシート状接着剤に用いると、表面のタック性がないために、接着作業中に別の方法で被着材と接着剤とを固定しなければならないという問題がある。また、表面タック性を付与しようとすると耐熱性が劣るという問題がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記問題点を解決するために鋭意研究を行い、特定のポリイミド／ビスマレイミド樹脂を含む層とタック付与層とを有する接着剤が170℃における十分な耐熱性を有するとともに、被着体であるアルミ、鉄等の金属およびFRP

(繊維強化プラスチック)等の複合材料に対して強固な接着性を有することを見出し、本発明に至った。

【0010】すなわち、本発明は、(A)芳香族ビスマレイミド100重量部、(B)アルケニルフェノール36~100重量部(C)硬化触媒0.01~5重量部、および(D)溶剤可溶性ポリイミド100重量部超~700重量部を含有してなるフィルム層と、(E)該フィルム層の表面に1~100 μ mの樹脂タック付与層とを有する耐熱性接着剤、特にシート状耐熱性接着剤を提供する。

【0011】(A)芳香族ビスマレイミド100重量部、(B)アルケニルフェノール36~100重量部(C)硬化触媒0.01~5重量部、および(D)溶剤可溶性ポリイミド100重量部超~700重量部をキャリアに含浸させてなる補強フィルム層と、(E)該補強フィルム層の表面に1~100 μ mの樹脂タック付与層とを有する耐熱性接着剤を提供する。

【0012】(A)芳香族ビスマレイミド100重量部、(B)アルケニルフェノール36~100重量部、(C)硬化触媒0.01~5重量部、および(D)溶剤可溶性ポリイミド100重量部超~700重量部を補強材に含浸させてなる補強フィルム層と、(E)該補強フィルム層の表面に1~50 μ mの樹脂タック付与層とを有するプリプレグを提供する。

【0013】樹脂タック付与層が、前記(A)芳香族ビスマレイミドおよび(B)アルケニルフェノールを含有するのが好ましい。

【0014】本発明の第一の態様は、(A)芳香族ビスマレイミド、(B)アルケニルフェノール、(C)硬化触媒、および(D)溶剤可溶性ポリイミドを含有してなるフィルム層と、樹脂タック付与層とを有する耐熱性接着剤、あるいは、(A)~(D)の成分をキャリアに含浸させてなる補強フィルム層と、樹脂タック付与層とを有する耐熱性接着剤である。本発明の第二の態様は、

(A)芳香族ビスマレイミド、(B)アルケニルフェノール、(C)硬化触媒、および(D)溶剤可溶性ポリイミドを補強材に含浸させてなる補強フィルム層と、樹脂タック付与層とを有するプリプレグである。

【0015】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の第一の態様である耐熱性接着剤は、(A)芳香族ビスマレイミド、(B)アルケニルフェノール、(C)硬化触媒、および(D)溶剤可溶性ポリイミドを含有してなるフィルム層またはシート状層と、樹脂タック付与層とを有する。フィルムまたはシート状層は、(A)~(D)の組成物をキャリアに含浸させてなる補強フィルム層としてもよい。

【0016】本発明の耐熱性接着剤のフィルム層または補強フィルム層に用いる樹脂組成物は、(A)芳香族ビスマレイミドと、(B)アルケニルフェノールと、

(C)硬化触媒と、(D)溶剤可溶性ポリイミドとを

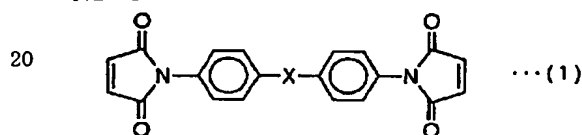
有することを特徴とする。

【0017】(A)成分の芳香族ビスマレイミドは、対応する芳香族ジアミンと無水マレイン酸を反応させる公知の方法により得ることができる。上記の芳香族ビスマレイミドは、樹脂の反応性と機械的特性の点から融点が170℃以下であって、アルケニルフェノール成分に可溶であるものが好ましい。

【0018】芳香族ビスマレイミドとしては、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-トルイレンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニレンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-(3, 3'-ジメチルジフェニレン)ビスマレイミド、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン又は下記一般式(1)で表されるビスマレイミド等を挙げることができる。

【0019】

【化1】



(式中、Xは、-CH₂-, -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -SO-または-O-を示す。)

【0020】上記一般式(1)で表されるビスマレイミドとしては、例えば、N, N'-4, 4'-(3, 3'-ジメチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-4, 4'-(3, 3'-ジエチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'-3, 3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルスルフォキシドビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルスルフィドビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ベンゾフェノンビスマレイミド、等を挙げることができる。

【0021】中でも、N, N'-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'-m-トルイレンビスマレイミド、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、N, N'-4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ベンゾフェノンビスマレイミド等が硬化後の樹脂の耐熱性の点で好ましい。特に、N, N'-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'-m-トルイレンビスマレイミド、2, 2-ビス

〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパンが好ましい。

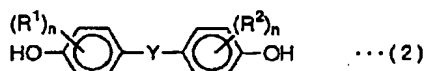
【0022】上述の芳香族ビスマレイミドは、単独で使用してもよく、また、2種以上を併用してもよい。アルケニルフェノールとの相溶性がよく、熱硬化性樹脂組成物の熔融粘度を下げるができるという点で、融点が170℃以下の芳香族ビスマレイミドを用いることが好ましい。

【0023】(B)成分の $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ のアリル基を有するアルケニルフェノールは、下記一般式

(2)で表される化合物である。

【0024】

〔化2〕



【0025】(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立にアリル基を表し、Yは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 等を表し、nは1~4の整数を表す。)

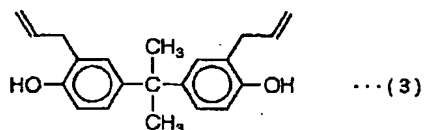
【0026】具体的には、2, 2'-ジアリルビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニル、ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジアリルフェニル)プロパン、2, 2'-ジアリルビスフェノールF、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニルエーテル等が挙げられる。また、ポリフェノール類と塩化アリルまたは臭化アリルとの反応生成物のアリル化率がフェノール性OH基に対して50%以上150%以下で、かつクライゼン転移したアリル

基がフェノール性OH基に対して20%以上のアルケニルフェノールも使用することができる。

【0027】上述のアルケニルフェノールは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、2, 2'-ジアリルビスフェノールA、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジアリルフェニル)プロパン、2, 2'-ジアリルビスフェノールF等が硬化後の樹脂のガラス転移点が高いため好ましく、特に、下記式(3)で示される2, 2'-ジアリルビスフェノールA

【0028】

〔化3〕



【0029】本発明に用いるアルケニルフェノールは常温で液体あるいは粘性体であることが好ましい。アルケニルフェノールが固体であると、本発明のフィルム状接

着剤、またはシート状接着剤を製造した時、あるいは補強材繊維に含浸させてプリプレグとした時のドレープ性が低下するためである。本発明において樹脂成分として使用するアルケニルフェノール(B)の量は、ビスマレイミド(A)100重量部に対して36~100重量部である。アルケニルフェノールの量をこの範囲としたのは、36重量部未満であるとドレープ性が低下するためであり、100重量部を越えると機械的強度が低下するためである。58~93重量部の範囲がより好ましく、さらに好ましくは、58~86重量部の範囲である。

【0030】(C)成分の硬化触媒は、ベンゾイルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホンペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、クミンペルオキシネオデカノエート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、*t*-ブチルペルオキシアリルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシオクトエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、1, 1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリイン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のラジカル触媒およびナフテン酸やオクチル酸のFe, Co, Ni, Zn, Cr, V, Ti等の錯塩を併用したレドックス系触媒が挙げられる。硬化触媒の含有量は、ビスマレイミド100重量部に対して、0.01~5重量部、特に0.1~2重量部であるのが、貯蔵安定性と硬化速度の点で好ましい。

【0031】(D)成分の溶剤可溶性ポリイミドは、通常、酸二無水物とジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸を、熱あるいは脱水剤の存在下でイミド閉環したものである。上記の溶剤可溶性ポリイミドは、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤に25℃で可溶であることが望ましい。特に、本発明において用いられるアルケニルフェノールに可溶であれば接着剤をシート化して半硬化状態で織布

あるいは不織布に含浸できるため、作業性の点でいっそう好ましい。とりわけ、本発明で使用するアルケニルフェノールに室温で溶解せず、高温時(80℃~200℃位)に可溶であることが好ましい。その理由は、溶解することにより硬化後に均一なマイクロ相分離構造を呈するからである。

【0032】溶剤可溶性ポリイミドの合成に用いられる酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1, 2, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、

【0033】2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。

【0034】中でも、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物等が好ましく、特に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物が好ましい。その理由は、生成するポリイミドがアルケニルフェノールに可溶で、接着性が向上するからである。上述の酸二無水物は、単独で使用してもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】溶剤可溶性ポリイミドの合成に用いられるジアミンとしては、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミ

ン、2, 4-ジアミノメシチレン、4, 4'-メチレンジ-ortho-トルイジン、4, 4'-メチレンジ-2, 6-キシリジン、4, 4'-メチレン-2, 6-ジエチルアニリン、2, 4-トルエンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、

【0036】4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、3, 3'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、

【0037】ベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(1, 1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、

【0038】2, 4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、2, 4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2, 5-ジアミン、p-キシレン-2, 5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、

【0039】ピペラジン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、

【0040】ヘプタメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 5-ジメチルノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、

【0041】1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホンなどを挙げることができる。

【0042】中でも、1, 3-ビス(3-アミノフェノ

キシ) ベンゼン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス-4- (4-アミノフェノキシ) フェニルスルホン、ビス-4- (3-アミノフェノキシ) フェニルスルホンなどが、生成するポリイミドがアルケニルフェノールに可溶であるために好ましい。特に、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス-4- (4-アミノフェノキシ) フェニルスルホンが好ましい。その理由は、接着性が向上するからである。上述のジアミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0043】イミド化に使用する有機溶剤は特に限定されないが、非プロトン性極性溶媒が好ましく、この種の代表的な溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、ヘキサメチルフォスホアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、γ-ブチロラクトン、ジグライム、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジオキサン、シクロヘキサノン等を挙げることができる。

【0044】中でも、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジグライム、テトラヒドロフラン等が、ポリアミック酸をかなりの量まで均一溶解できるために好ましい。特に、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミドが好ましい。

【0045】上記の非プロトン性極性溶媒は、単独で、あるいは二種以上を併用した混合溶媒として使用してもよい。また、上記の非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用してもよい。トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素がこのような貧溶媒としてよく使用され、ポリアミック酸を溶解できる範囲で揮散調節剤、被膜平滑剤などとして使用してもよい。上述のような非極性溶媒の混合溶媒中の量は、30重量%以下であることが好ましい。30重量%超では混合溶媒の溶解力が低下し、ポリアミック酸が析出することがあるためである。

【0046】溶剤可溶性ポリイミドの合成は公知の方法で行なうことができる。具体的には、予め、酸二無水物成分あるいはよく乾燥したジアミン成分の何れか一方を、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤中に溶解あるいは懸濁させておき、他方の成分を粉末または液状あるいは有機溶剤に懸濁した状態で徐々に添加する。この反応は発熱を伴うため、望ましくは冷却しながら反応系の温度を室温付近に保つ。酸二無水物成分とジアミン成分のモル比は、当量付近、特に0.7~1.3の範囲にあることが望まし

い。成分のモル比をこの範囲内としたのは、何れか一方が多くなり過ぎると、分子量が高くなり、合成されたポリアミック酸の耐熱性、機械的特性が低下するためである。

【0047】上述のようにして酸二無水物成分とジアミン成分とを室温付近で反応させ、ポリアミック酸を合成する。合成したポリアミック酸を有機溶剤中で加熱脱水還元してイミド化し、ポリイミドとする。イミド化反応によって生じた水は反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させ、ディーンスターク (Dean-Stark) 管等の装置を用いて生成された水を系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としては、ジクロロベンゼンが知られているが、塩素成分が混入する恐れがあるため、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素を使用することが好ましい。また、イミド化反応の触媒として、無水酢酸、β-ピコリン、ピリジン等を用いることができる。

【0048】上述のようにして得られた溶剤可溶性ポリイミドの重量平均分子量は、10,000~800,000、特に50,000~400,000であるのが、硬化後の樹脂の機械的強度、作業性の点で好ましい。

【0049】(A)~(D)成分を有する組成物中の溶剤可溶性ポリイミド(D)の量は、耐熱性接着剤に用いる場合、芳香族ビスマレイミド(A)100重量部に対して100重量部超~700重量部、特に117~700、より好ましくは、117~400重量部である。溶剤可溶性ポリイミドの量をこの範囲としたのは、100重量部以下であると靱性の向上が十分でなく、700重量部を越えると混合不良を起こし完全に硬化しないためである。

【0050】本発明においては、ポリイミド/ビスマレイミド樹脂を溶解できるアルケニルフェノールを用いると、別に溶媒を用いなくてもよい。また、フィルム成形時または後述するブリブreg成形時に用いられる有機溶媒は、上記のようにして合成した本発明のポリイミド/ビスマレイミド樹脂を均一溶解できるものであれば特に限定されるものではない。

【0051】有機溶媒を用いる場合には、具体的には、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、ヘキサメチルフォスホアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、γ-ブチロラクトン、ジグライム、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジオキサン、シクロヘキサノン等を挙げることができる。

【0052】高沸点の溶剤を多量に用いると接着不良あるいはボイド等の成形不良の原因となるため低沸点の溶剤の方が好ましく、テトラヒドロフラン、塩化メチレ

ン、ジオキサン、シクロヘキサノン等が好ましい。これらの有機溶剤は、単独で使用してもよく、また、二種類以上を併用した混合溶媒として使用してもよい。既に述べたように、上記のポリイミド/ビスマレイミド樹脂を均一に溶解できる範囲で、貧溶媒を揮散調節剤などとして使用することもできる。

【0053】前述の(A)～(D)成分を有する組成物は、そのまままたは半硬化してフィルム層として用いてもよいし、組成物をキャリヤに含浸させて補強フィルム層として本発明の耐熱接着剤に用いてもよい。本発明の耐熱性接着剤に用いる(A)～(D)の成分を有するフィルム層または補強フィルム層の厚みは、通常0.01～5mm、特に0.1～2mmであるのが、接着樹脂層の厚み保持の点で好ましい。

【0054】使用するキャリヤ(基材)は、耐熱性があり、表面処理が容易であるためにガラス基材が好ましい。ガラス基材は、平織、綾織、平がらみ織、4枚朱子織、8枚朱子織等の織布であってもよく、また、マット、ヤーン、チョップ等の不織布であってもよい。さらに、これらの基材は単独で使用してもよく、あるいは、2種以上を併用してもよい。特に、平織、マット等の基材を用いると効果が著しい。

【0055】本発明の耐熱性接着剤は(A)～(D)の成分を有する層の表面に、以下で説明する(E)樹脂タック付与層を有する。この(E)層は、前述のフィルム層または補強フィルム層の被着材と接着する表面に設けられ本発明の耐熱性接着剤にタック性を付与する。樹脂タック付与層に用いる樹脂組成物の成分は、上記(A)～(D)の混合樹脂からなる層の樹脂成分に硬化時に相溶化する樹脂であればいかなる樹脂でもよいが、特に、

(A)芳香族ビスマレイミドおよび(B)アルケニルフェノールからなる樹脂であると、(E)樹脂タック付与層中の芳香族ビスマレイミドは、硬化接着後は補強フィルム中のポリイミドと相溶化して、ポリイミドをマトリックスとするミクロ相構造をなし、樹脂タック付与層自体は、消失するので好ましい。

【0056】樹脂タック付与層の樹脂成分が、(A)芳香族ビスマレイミドおよび(B)アルケニルフェノールからなる場合のアルケニルフェノール(B)の含有量は、芳香族ビスマレイミド(A)100重量部に対して、36～100重量部、特に65～86重量部であるのが、接着性の点で好ましい。

【0057】本発明の耐熱性接着剤の(E)樹脂タック付与層の厚みは、1～100 μ m、特に10～50 μ mである。1 μ m未満では、タック付与の効果がなく、100 μ m超では、硬化後に消失せずに残存してしまうからである。

【0058】本発明の耐熱性接着剤の製造は、通常、アルケニルフェノールに上記のように合成した溶剤可溶性ポリイミドと芳香族ビスマレイミド、さらに硬化触媒を

加え、必要に応じて有機溶剤等で希釈して粘度を調節し、室温から170℃の間の温度で均一に加熱混合してフィルム成形機等を用いてフィルム層を形成させ、さらに、フィルム層の表面、少なくとも1方の面、好ましくは両面に上述の樹脂タック付与層を好ましくは塗布またはスプレーして設ける。フィルム化した後、2枚あるいはそれ以上の枚数のフィルムでキャリヤ(基材)を気泡が残らないように挟んで加熱硬化させ補強フィルム層を製造する。あるいは、キャリヤを本発明に用いる樹脂組成物に浸漬して、樹脂組成物をキャリヤに含浸させてもよい。

【0059】上述のようにして作製した本発明の耐熱性接着剤は、被着体の間に挟み、160～250℃で3～10時間、加熱硬化して、被着体に接着させる。本発明の耐熱性接着剤を用いる被着体としては、アルミ、鉄、銅等の金属、FRP(fiber reinforced plastic、繊維強化プラスチック)等の複合材料が好ましく、特に、アルミ、鉄、FRP等の接着剤として用いると効果が著しい。

【0060】得られた耐熱性接着剤は、耐熱性、機械特性を損なうことなく、優れたピール強度を有しているのので、航空宇宙分野やエレクトロニクス等の先端技術分野での使用が可能である。本発明の耐熱性接着剤は、溶剤可溶性ポリイミド(D)の含有量が100重量部超～700重量部で、タック付与層が1～100 μ mであり、初期密着性に優れているため気泡等による接着不良を起こしにくいので、例えば170℃程度の高温においても接着性に優れている。

【0061】本発明の第二の態様であるプリプレグは、(A)芳香族ビスマレイミド100重量部、(B)アルケニルフェノール36～100重量部、(C)硬化触媒0.01～5重量部、および(D)溶剤可溶性ポリイミド100重量部超～700重量部を含有し、補強材に含浸させてなる補強フィルム層と、および(E)該補強フィルム層の表面に1～50 μ mの樹脂タック付与層を有する。

【0062】本発明のプリプレグの補強フィルム層に用いる樹脂組成物は、(D)溶剤可溶性ポリイミドが下記記載の配合量である以外は、上述の本発明の耐熱性接着剤に用いる樹脂組成物と同じである。溶剤可溶性ポリイミド(D)の量は、プリプレグに用いる場合、芳香族ビスマレイミド100重量部に対して100重量部超～700重量部、特に117～700重量部、より好ましくは、117～230重量部である。溶剤可溶性ポリイミドの量をこの範囲としたのは、100重量部以下であると靱性の向上が十分でなく、700重量部を越えると混合不良を起こし完全に硬化しないためである。

【0063】本発明のプリプレグの樹脂タック付与層(E)に用いる樹脂組成物の成分は、上記(A)～(D)の混合樹脂からなる層の樹脂成分に硬化時に相溶

化する樹脂であればいかなる樹脂でもよいが、特に、

(A) 芳香族ビスマレイミドおよび(B) アルケニルフェノールからなる樹脂であるのが好ましい。樹脂タック付与層の樹脂成分が、(A) および(B) からなる場合の(B) アルケニルフェノールの含有量は、(A) 芳香族ビスマレイミド100重量部に対して、36~100重量部、特に65~86重量部であるのが好ましい。

【0064】本発明のプリプレグの樹脂タック付与層の厚みは、1~50 μ m、特に10~30 μ mである。1 μ m未満では、タック付与効果がなく、50 μ m超では、硬化後に樹脂層として残ってしまうためである。

【0065】このような樹脂タック付与層(E)が好ましいのは、前述の本発明の耐熱性接着剤の場合と同様の理由の他にプリプレグは、積層体として用いるので、取扱作業性の点で好ましいからである。

【0066】本発明のプリプレグに用いる補強材は、耐熱性繊維であることが好ましく、具体的には、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、シリカ繊維等を挙げることができる。これらの繊維は、長繊維、短繊維のいずれであってもよく、織布、不織布を使用してもよい。これらの補強材は、単独で使用しても、2種以上を併用してもよいが、特に、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等を用いたときに効果が著しい。

【0067】得られたプリプレグは、耐熱性、機械特性を損なうことなく、優れたピール強度を有しているので、航空宇宙分野やエレクトロニクス等の先端技術分野での使用が可能である。

【0068】

【実施例】以下に、実施例について本発明を一層具体的に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。

【0069】(溶剤可溶性ポリイミドの合成) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口のセパラブルフラスコ中に、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB) 29.23g(0.1モル)を300gのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解し、4, 4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA) 31.02g(0.1モル)を30分かけて粉状のまま徐々に添加した後、2時間攪拌を続けた。この操作は乾燥窒素ガス気流下にて行い、さらにODPAを添加する前から氷浴で冷却し、系を反応中20℃に保持した。次いで、この系にキシレン60gを添加し、乾燥窒素導入管を外して代わりにディーンスターク(Dean-Stark)還流冷却管を取り付け、氷浴を外してオイルバスで加熱して系の温度を上昇させた。イミド化に伴って生じる水をキシレンと共沸させて系外へ除去しながら攪拌を続け、150~160℃でイミド化を進め、水が発生しなくなった5時間後に反応を終了させた。

【0070】このようにして得られたポリイミドワニス

を30リットルのメタノール中に攪拌しながら1時間かけて滴下し、樹脂を沈殿させ、濾過して固形分のみを回収した後、真空乾燥機中にて減圧下120℃で5時間乾燥させた。得られたポリイミド樹脂のFT-IRスペクトルを測定し、1650 cm^{-1} に現れるイミド化前のアミド結合に基づく吸収と、1780 cm^{-1} に現れるイミド環に基づく吸収からイミド化率を求めたところ、分子内のアミノ結合は100%イミド化されていることがわかった。

【0071】(実施例1~4) 4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、上述のようにして合成した溶剤可溶性ポリイミド、2, 2'-ジアリルビスフェノールA、および硬化触媒を表1に示す量で120℃で30分間攪拌混合し、フィルム化装置を用いて接着剤フィルムを作製した。このフィルムをガラス織布(商品名: Style 101、有沢製作所製)にプレスを用いて含浸させシートにした。シートの重量は415g/m²とした。

【0072】これとは別に、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドおよび2, 2'-ジアリルビスフェノールAを表1に示す量で120℃で30分間攪拌混合し、フィルム作製装置によりフィルム化して先に作製した各シートに圧着して、表1に記載の樹脂タック付与層の厚みとし実施例1~4の耐熱性接着剤の試験片を得た。これらの接着剤を、被着体であるアルミ平板の間に挟んで、オートクレーブを用いて、180℃、3気圧で3時間硬化後、227℃、大気圧で6時間後硬化を行い、物性評価試験用試験片を得た。結果を表1に記載する。

【0073】(比較例1~4) 表1に示す樹脂組成のシートを用いるが、タック付与層を設けない以外は、実施例1~4と同様にして比較例1~4の接着剤の物性評価試験用試験片を得た。結果を表1に記載する。

【0074】(実施例5~8) 4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、上述のようにして合成した溶剤可溶性ポリイミド、硬化触媒および2, 2'-ジアリルビスフェノールAを表2に示す量用いて120℃で30分間攪拌混合し、マトリックス用樹脂を作製した。この樹脂を高強度弾性炭素繊維(トレカT800H-12K-40B、東レ社製)にプリプレグ化装置を用いて含浸させ、一方向プリプレグを作製し、両面にこれとは別に、タック付与層用に4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドおよび2, 2'-ジアリルビスフェノールAを表2に示す量用いて120℃で30分間攪拌混合した後、フィルム化装置を用いてフィルム化したタック付与用フィルムを圧着してタック付与層付一方向プリプレグを作製した。プリプレグの炭素繊維目付は145g/m²、樹脂含有率は36重量%であった。このプリプレグから、所定の小片(40×40cm)を切り出して、炭素繊維の方向を、+45°、0°、-45°、90°にし

て4層×4回積層し、次に90°、-45°、0°、+45°にして4層×4回積層後、オートクレーブ成形（硬化条件：180℃、3時間、7気圧）した。

【0075】表2に記載の樹脂タック付与層の厚みとし、実施例5～8のプリプレグとし、物性試験用試験片を作製した。結果を表2に示す。

【0076】（比較例5～8）表2に示す樹脂組成の積層体を用いるが、タック付与層を設けない以外は、実施例5～8と同様にして比較例5～8の接着剤の物性評価試験用試験片を得た。結果を表2に記載する。

【0077】（物性評価）

（1）接着強度の評価

接着強度は、ドラムピール強度及び室温（23℃）と170℃のそれぞれにおける引張剪断強度によって評価した。ドラムピール強度はASTM D1781-76に準じて、また、引張剪断強度はASTM D1002に準じて測定した。結果を表1に示す。

（2）タック性の評価

*

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
4,4'-ビスメチル- ジフェニルエーテル ^{*1}	100	100	100	100	100	100	100	100
2,2'-ジアリル-ビスフェノール ^{*2}	75	75	58	100	75	34	120	75
ポリイミド	117	175	368	470	—	10	10	175
ジメチルセロシド ^{*3}	0.7	0.7	0.7	0.7	—	—	—	—
メチル 酸亜鉛 ^{*4}	0.07	0.07	0.07	0.07	—	—	—	—
タック層用4,4'-ビスメチル- ジフェニルエーテル ^{*1}	100	100	100	100	—	—	—	—
タック層用 2,2'-ジアリル- ビスフェノール ^{*2}	75	75	75	75	—	—	—	—
タック層用フィラー厚さ（μm）	30	30	30	30	—	—	—	—
接着剤表面タック	中	中	中	中	中	なし	中	なし
ドラムピール強度(kgf・in/in)	7.8	10.8	11.2	10.9	0.4	0.1	0.5	4.6
引張剪断強度 (kgf/cm ²)	室温	420	419	415	401	377	640	240
	170℃	365	346	369	340	415	632	90
ガラス転移温度(Tg)	263	260	256	250	288	293	210	153

【0080】注）表中、組成成分は、重量部を示す。

^{*1}：チバガイギー社製のマトリミド5292A

^{*2}：チバガイギー社製のマトリミド5292B

^{*3}：日本油脂社製のパークミルD

^{*4}：日本化学産業社製のオクチックスZn

【0081】

【表2】

*接着剤表面のタック性は、官能判定法を用いて、実施例及び比較例のシートの表面を手指および掌で触れ、判定した。結果を表1および2に示す。表中、「大」はべとつきが多く、作業性が悪いことを表し、「中」はタック性良好を表し、「小」はタック性不良を表し、「なし」は、タックが全くないことを表す。

【0078】（3）衝撃後圧縮強度試験

SACMA (Suppliers of Advanced Composites Materials Association) リコメンディッド メソッド SRM 2-88 (Recommended Method SRM2-88) に準拠して1500 lb-in/in 衝撃後の圧縮強度を測定した。結果を表2に示す。

（4）ガラス転移点

真空理工社製 TM-3000 熱機械試験機を用いて、硬化物の熱膨張曲線によりガラス転移点を測定した。結果を表1および2に示す。

【0079】

表 2

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
4,4'-ビスアミノジフェニルエーテル ^{*1}	100	100	100	100	100	100	100	100
2,2'-ジアミノビスフェノール ^{*2}	75	75	58	100	75	34	120	75
ポリイミド	117	175	60	200	—	10	10	175
ジメチルケトン ^{*3}	0.7	0.7	0.7	0.7	—	—	—	—
メチル 酸亜鉛 ^{*4}	0.07	0.07	0.07	0.07	—	—	—	—
接着剤用4,4'-ビスアミノジフェニルエーテル ^{*1}	100	100	100	100	—	—	—	—
接着剤用2,2'-ジアミノビスフェノール ^{*2}	75	75	75	75	—	—	—	—
接着剤用フィルム厚さ (μm)	30	30	30	30	—	—	—	—
接着剤表面接着	中	中	中	中	中	なし	中	なし
衝撃後圧縮強度 (kgf/mm ²)	23.8	26.3	22.7	25.8	12.3	10.3	8.9	18.6
ガラス転移温度(Tg)	275	273	278	271	289	295	211	156

【0082】注) 表中、組成成分は、重量部を示す。

*1: チバガイギー社製のマトリミド5292A

*2: チバガイギー社製のマトリミド5292B

*3: 日本油脂社製のパークミルD

*4: 日本化学産業社製のオクチックスズ

【0083】表1に示したように、実施例1～4の接着剤シートを用いると、ドラムビール強度が大きく、また、室温および高温雰囲気下における引張剪断強度はいずれも大きな差は見られなかった。また、ガラス転移点の降下も小さかった。

【0084】表2に示したように、実施例5～8のプリプレグは衝撃後圧縮強度およびガラス転移点ともに高

*く、耐衝撃性及び靱性に優れ、また、タック性も良好であった。

【0085】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、タック性、ドレープ性等の取扱作業性に優れ、アルミ、鉄等の金属およびFRP等の複合材料の接着に優れ、かつ室温だけでなく170℃のような高温でも十分なピール強度、引張剪断強度を有する耐熱性接着剤を得ることができる。また、耐熱性、タック性、ドレープ性等の取扱作業性、成形性に優れ、かつ、強靱性、170℃のような高温でも十分なピール強度を有するプリプレグを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

// C09J 7/02

識別記号

JHR

庁内整理番号

FI

C09J 7/02

技術表示箇所

JHR

(72)発明者 高津戸 敏一

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 竹田 敏郎

東京都品川区東品川二丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72)発明者 榎 尚史

東京都品川区東品川二丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内